

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESEN (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Juli 2003 (24.07.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/060036 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09K 5/10**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/00422

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. Januar 2003 (16.01.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 01 446.9 16. Januar 2002 (16.01.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **BASF AKTIENGESellschaft** [US/US]; 67056
Ludwigshafen (US).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WENDEROTH,**
Bernd [DE/DE]; Sulzbacher Str. 13, 69488 Birke-
nau (DE). **MESZAROS, Ladislaus** [DE/DE]; Walter
Storck Str. 5, 67112 Mutterstadt (DE). **DAMBACH,**
Stefan [DE/DE]; Kaiserpfad 10a, 67454 Hassloch (DE).
REHBERGER, Hubert [DE/DE]; Lindenstrasse 8,
76761 Rülzheim (DE). **WULFF, Christian** [DE/DE];
Alfred-Delp-Str. 7, 68163 Mannheim (DE).

(74) Anwalt: **ISENBRUCK, Günter**; Isenbruck, Bösl,
Hörschler, Wichmann, Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12,
68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

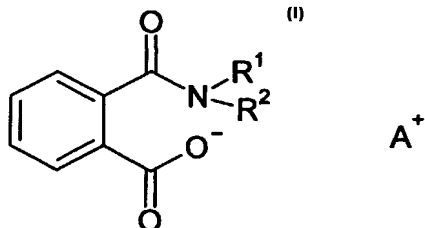
Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: AQUEOUS COOLANT FOR THE RUNNING-IN PERIOD OF AN ENGINE CONTAINING AMMONIUM SALTS
OF MONOPHTHALIMIDES

(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE KÜHLMITTEL FÜR DIE MOTOREINEINLAUFPHASE ENTHALTEND AMMONIUMSALZE
VON PHTHALSÄUREMONOAMIDEN



(57) Abstract: The invention relates to aqueous coolants with corrosion-inhibiting properties for the wet circuit, in particular for the running-in period of internal combustion engines, after which the coolant is drained off (engine running-in fluids), which comprise at least one ammonium salt of a monophthalimide of general formula (I), in which R¹ and R² independently or together = H, a linear, branched cyclic or acyclic C₁₋₂₀ alkyl group and A⁺ = an ammonium cation.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft wässrige Kühlmittel mit die Dampfraumkorrosion inhibierenden Eigenschaften, insbesondere für die Einlaufphase von Verbrennungsmotoren, nach denen das Kühlmittel abgelassen wird (Motoreinlaufflüssigkeiten), enthaltend mindestens ein Ammoniumsalz von Phthalsäuremonoamiden der nachstehenden allgemeinen Formel (I), in der R¹ und R² gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten, cyclischen oder acyclischen C₁-C₂₀-Alkylrest und A⁺ ein Ammoniumkation bedeuten.

WO 03/060036 A1

**Wässrige Kühlmittel für die Motoreinlaufphase enthaltend Ammoniumsalze von
Phthalsäuremonoamiden**

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein wässriges Kühlmittel, das gute Dampfdruckkorrosionsinhibitoreigenschaften durch den Zusatz von Ammoniumsalzen von Phthalsäuremonoamiden aufweist, insbesondere für die Motorspülstreckenkonservierung.

10 Die erfindungsgemäßen Kühlmittel werden bevorzugt während der Einlaufphase neu gebauter Motoren eingesetzt (Motoreinlaufflüssigkeiten).

Neu gebaute Motoren werden generell nach dem Zusammenbau kurzen Probe- und Testläufen unterzogen. Die dabei benutzten Kühlmittel sind solche auf Ölbasis oder auf

15 Basis von Monoethylenglykol oder Monopropylenglykol. Häufig wird aus Kostengründen auf die üblichen, in Kraftfahrzeugen verwendeten Kühlmittelkonzentrate zurückgegriffen, die dann noch weiter verdünnt werden.

Nach erfolgreicher Einlaufphase wird dann das Kühlmittel abgelassen und der Motor bis

20 zum endgültigen Einbau in das Fahrzeug zwischengelagert. Dabei treten häufig Korrosionsprobleme auf, da die sogenannte Motorspülstrecke, also die Kühlkanäle, immer noch Reste des Kühlmittels enthält. Durch Verdampfen entsteht dann innerhalb der Motorspülstrecke eine Atmosphäre mit einer erhöhten Feuchtigkeit. Diese Feuchtigkeit kann nicht oder nur sehr langsam entweichen. Solche Atmosphären sind stark

25 korrosionsfördernd, wodurch während der erwähnten Lagerung der Motoren vielfach Korrosion in unterschiedlichem Grad und teilweise in verschiedenen Arten beobachtet werden kann.

Insbesondere in modernen Verbrennungsmotoren werden Temperaturbelastungen erreicht,

30 die hohe Anforderungen an die verwendeten Materialien stellen. Jede Art und jegliches Ausmaß von Korrosion stellen dabei einen potentiellen Risikofaktor dar und können zur Verkürzungen der Laufzeit des Motors und zur Erniedrigung der Zuverlässigkeit führen. Weiterhin werden in modernen Motoren zunehmend eine Vielzahl von unterschiedlichen

Materialien verwendet, beispielsweise Kupfer, Messing, Weichlot, Stahl sowie Magnesium- und Aluminiumlegierungen. Durch diese Vielzahl an metallischen Materialien entstehen zusätzlich potentielle Korrosionsprobleme, insbesondere an den Stellen, an denen verschiedene Metalle in Kontakt zueinander stehen.

5

Ein weiteres Problem besteht darin, dass die in der Spülstrecke verbleibenden Rückstände im Fall der Verwendung von Kühlerschuttmitteln auf Ölbasis häufig nicht mit den später einzufüllenden regulären Kühlmitteln mischbar sind. Außerdem ergibt sich eine erschwerte umweltgerechte Entsorgung.

10

Es besteht daher ein Bedarf an Kühlmitteln, mit denen eine effektive Konservierung der Motorspülstrecke bei Motoren nach dem Ablassen des Kühlmittels ermöglicht wird, nach erfolgter Einlaufphase. Voraussetzung dafür ist ein sehr guter Korrosionsschutz des Dampftraums. Diese Kühlmittel sollen weiterhin mit den regulären Kühlmitteln kompatibel und umweltgerecht zu entsorgen sein.

15

Im Stand der Technik finden sich Referenzen, die allgemein Dampftraumkorrosionsinhibitoren beschreiben.

20 Die DE 184 725 offenbart die Verwendung von Nitriten der Alkali- und Erdalkalimetallmetalle in Kombination mit Phosphaten sekundärer Amine in korrosionsverhinderndem Verpackungsmaterial.

Von E.G. Stroud und W.H.J. Vernon wird in J.Appl.Chem. 2, 1952, Seite 166 bis 172 die
25 Verwendung von Natriumbenzoat in Verpackungsmaterialien als Korrosionsinhibitor beschrieben.

Die DD-P 14 440 offenbart ein korrosionsschützendes Verpackungsmittel, bei dem Ammoniumnitrite zusammen mit kationenaktiven Netzmitteln aufgebracht wurden.

30

DE-AS 2 141 393 beschreibt ein korrosionsverhinderndes Verpackungsmaterial, das ein Papiermaterial mit einer bestimmten Faserlänge aufweist, als Inhibitor werden öllösliche Produkte der erdölchemischen Synthese verwendet, vorzugsweise Salze der Benzoesäure.

In der US 4,124,549 findet sich die Beschreibung der Verwendung von Salzen bestimmter Carbonsäuren, darunter Benzoesäure, mit organischen Aminen als Dampfraumkorrosionsinhibitor. Die Salze werden in ein thermoplastisches Harz eingearbeitet, das nach Extrusion als Verpackungsmaterial verwendet wird.

Alle oben genannten Referenzen offenbaren Dampfraumkorrosionsinhibitoren, die in/oder auf Verpackungsmaterialien angebracht werden.

Andere Referenzen offenbaren Korrosionsinhibitoren mit Dampfraumkorrosionsschutzwirkung, die allgemein zur Korrosionsverhinderung in metallischen Innenräumen verwendet werden können.

In der DD-P 298 662 ist dies z.B. eine Mischung bestehend aus 2,1 bis 250 g/l Ammoniumbenzoat, 0,5 bis 60 g/l p-Hydroxybenzoesäureester, 1 bis 120 g/l Benzotriazol und 0,4 bis 50 g/l Dimethylaminoethanol, in der EP-A-221 212 wird eine dampfraumkorrosionshemmende, wässrige Mischung, enthaltend ein Alkylenglykol, gegebenenfalls ein Polyoxyalkylenglykol und als Korrosionsinhibitor ein Polyoxyalkylenamin mit einem bestimmten Gewichtsverhältnis von Oxyethylen zu Oxypropylen vorgeschlagen.

Häufig werden Benzoate in Kombination mit anderen Substanzen in Dampfraumkorrosion verhindernden Mischungen verwendet, auch die Verwendung von Benzoaten in Kühlflüssigkeiten von Verbrennungsmotoren ist seit langem bekannt. Diese Flüssigkeiten sind generell so formuliert, dass sie zur Verhinderung von Korrosion im Flüssigkeitsraum verwendet werden.

So beschreibt die WO 97/30133 korrosionsinhibierende Mischungen für den Einsatz als Kühlmittel in Verbrennungsmotoren, die als wirksamen Inhaltsstoff quaternierte Imidazole enthalten. Als weitere Komponenten, die vorhanden sein können, werden u.a. die Natriumsalze von Benzoesäure erwähnt. Diese Mischungen dienen zur Verhinderung von Korrosion, die im Flüssigkeitsraum der Kühlkanäle von Verbrennungsmotoren auftreten kann.

Korrosionsinhibierende Mischungen, die ebenfalls zur Verhinderung von Korrosion im Flüssigkeitsraum der Kühlkanäle von Verbrennungsmotoren eingesetzt werden, sind auch in der EP-A 0 816 467 offenbart. Die dort beschriebenen Mischungen enthalten 0,5 bis 10
5 Gewichtsprozent einer Carbonsäure mit 3 bis 16 C-Atomen in Form von deren Akalimetall-, Ammonium- oder substituierten Ammoniumsalzen und 0,01 bis 3 Gewichtsprozent mindestens eines Kohlenwasserstofftriazols und/oder Kohlenwasserstoffthiazols, insbesondere Benzotriazol und/oder Tolutriazol. Als Carbonsäure kann u.a. Benzoesäure verwendet werden. Die Mischungen, die als
10 Gefrierschutzmittelkonzentrate vorliegen, sind silikat-, borat- und nitratfrei.

Schließlich beschreibt die US 4,711,735 eine komplexe Mischung zur Verhinderung von Korrosion und Ablagerungen in Kühlsystemen von Verbrennungsmotoren. Diese Mischung enthält 0,017 bis 0,42 % Rizinolsäure, 0,007 bis 0,083 % Benzotriazol, 0,5 bis
15 1,5% Mercaptobenzothiazol, 0,17 bis 4% Styrolmaleinsäureanhydrid eines Molekulargewichts von 200 bis 3500, 0,42 bis 2% Benzoesäure, 0,42 bis 4,0% eines Salzes der Benzoesäure, 0,33 bis 3,3% Nitrit, 0,37 bis 3,7% Nitrat und 0,42 bis 3% Carboxymethylmercapto-bernsteinsäure. Die Korrosion im Flüssigkeitsraum soll damit verhindert werden, wobei auch erwähnt wird, dass ein die Dampfraumkorrosion
20 inhibierender Effekt auftreten kann.

Es existieren im Stand der Technik nur wenige Patentanmeldungen, deren Gegenstand speziell auf die Verhinderung von Dampfraumkorrosion gerichtet ist.

25 In der WO 00/22190 werden wässrige Motoreinlaufmittel mit Dampfraumkorrosionsschutz beschrieben, die eines oder mehrere Ammoniumsalze von Carbonsäuren enthalten, die 5 bis 18 C-Atome und besonders bevorzugt 6 bis 12 C-Atome aufweisen.

Die EP A 1 111 092 beschreibt wässrige Motoreinlauf-Kühlflüssigkeiten, die Ammonium-
30 und/oder Alkalisalze gegebenenfalls alkylsubstituierter Benzoesäure als Dampfraumkorrosionsinhibitoren enthalten.

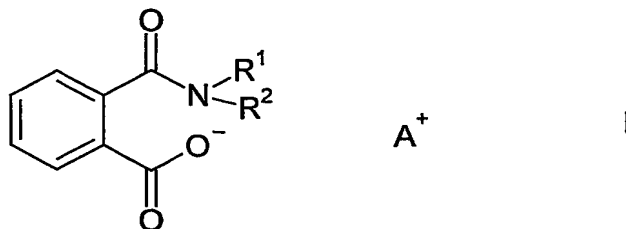
Die nicht vorveröffentlichte Deutsche Patentanmeldung der Anmelderin mit dem Aktenzeichen 10064737.5 vom 22.12.2000 betrifft wässrige Kühlmittel mit die Dampfraumkorrosion inhibierenden Eigenschaften für die Einlaufphase von Verbrennungsmotoren, enthaltend mindestens ein Ammoniumsalz einer gegebenenfalls
5 substituierten C₁-C₄-Mono- oder Dicarbonsäure.

Es findet jedoch - wie auch aus der Einleitung hervorgeht - eine Vielzahl unterschiedlicher Metalle bei der Herstellung der verschiedensten Verbrennungsmotoren Einsatz. Die in den vorstehend beschriebenen Patentanmeldungen offenbarten Kühlmittel mit
10 Dampfraumkorrosionsschutz bieten in vielen Fällen sehr guten oder zumindest ausreichenden Schutz. Dies wird jedoch nicht bei sämtlichen der technisch verwendeten verschiedenen Metalle im gewünschten Maß erreicht. Es besteht somit weiterhin ein Bedarf an Kühlmitteln, die einen effektiven Dampfraumkorrosionsschutz, ermöglichen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt darin, weitere wässrige Kühlmittel für Verbrennungsmotoren bereitzustellen, die eine effektive Dampfraumkorrosionsinhibierung ermöglichen in Motorspülstrecken, aus denen das Kühlmittel entfernt wurde und die anschließend gelagert werden. Diese Kühlmittel sollen neben einer ausreichenden Korrosionsinhibitoraktivität kostengünstig, lediglich durch geringe
20 Manipulationen an handelsüblichen Kühlflüssigkeiten bzw. Kühlmittelkonzentraten für Verbrennungsmotoren erhältlich und umweltgerecht zu entsorgen sein.

Diese Aufgabe wird gelöst durch die Verwendung von Ammoniumsalzen von Phthalsäuremonoamiden der nachstehenden Formel (I),

25



in der R^1 und R^2 gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten, cyclischen oder acyclischen C_1 - C_{20} -Alkylrest und A^+ ein Ammoniumkation bedeuten, als Dampfraumkorrosionsinhibitor in wässrigen Kühlmitteln von Verbrennungsmotoren, insbesondere bei der Einlaufphase, nach der das Kühlmittel aus dem Kühlkreislauf des Motors abgelassen wird.

Diese Aufgabe wird weiterhin gelöst durch ein wässriges Kühlmittel mit dampfraumkorrosionsinhibierenden Eigenschaften insbesondere für die Einlaufphase von Verbrennungsmotoren, nach der das Kühlmittel abgelassen wird (Motoreinlaufflüssigkeit), enthaltend mindestens ein Ammoniumsalz von Phthalsäuremonoamiden der Formel (I) neben den bei Kühlflüssigkeiten für Verbrennungsmotoren üblichen Begleit- und Hilfsstoffen.

Es wurde gefunden, dass durch den Zusatz der Ammoniumsalze der vorstehend definierten Phthalsäuremonoamide der Formel (I) zu Kühlmitteln eine äußerst effektive Konservierung der Motorspülstrecke und somit ein Verhindern von Dampfraumkorrosion erreicht werden kann. Dieser Effekt der Konservierung tritt insbesondere dann ein, wenn das Kühlmittel aus dem Kühlkreislauf abgelassen wird, etwa nach der Einlaufphase, und der Motor anschließend gelagert wird.

Erfindungsgemäß werden Ammoniumsalze eines Phthalsäuremonoamids der Formel (I) eingesetzt, in der R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und die vorstehend gegebene Bedeutung aufweisen. Beispiele für Alkylreste R^1 und R^2 sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, i-Pentyl, Neopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, Isononyl, Decyl, Dodecyl und Octadecyl.

Vorzugsweise werden Ammoniumsalze von Phthalsäuremonoamiden der allgemeinen Formel (I) eingesetzt, in der R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Hexyl und 2-Ethylhexyl und A^+ ein Ammoniumkation bedeuten.

Insbesondere ist der Einsatz eines Ammoniumsalzes von Phthalsäuremonoamiden der allgemeinen Formel (I) bevorzugt, in dem R^1 und R^2 voneinander verschieden sind und für Methyl und 2-Ethylhexyl stehen.

Als Ammoniumkationen A^+ können Kationen des Typs $[NHR^3R^4R^5]^+$ verwendet werden, wobei R^3 , R^4 und R^5 gleich oder voneinander verschieden sein können und Wasserstoff oder lineare oder verzweigte, cyclische oder acylische Alkylreste mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 6 sein können, wobei die Alkylreste unsubstituiert sein können oder einen oder mehrere OH-Substituenten aufweisen können.

Bevorzugte Ammoniumkationen A^+ sind NH_4^+ , Mono-, Di- und Trialkylammoniumkationen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen pro Alkylrest und Mono-, Di- und Trialkanolammoniumkationen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen pro Alkylrest.

Insbesondere sind NH_4^+ und Ethanolammoniumkationen bevorzugt. Das meist bevorzugte Kation A^+ ist das Triethanolammoniumkation.

Das meist bevorzugte Salz der Formel I ist das Triethanolammoniumsalz von Phthalsäuremono-N-methyl-N-2-ethylhexylamin.

Erfindungsgemäß kann nur ein bestimmtes Phthalsäuremonoamid oder ein Gemisch von zwei oder mehr dieser genannten Amide, jeweils in Form des Ammoniumsalzes, eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Salze liegen in dem wässrigen Kühlmittel, das in die Kühlkanäle des Motors eingefüllt wird, in Konzentrationen von ≤ 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-% vor. Ein besonders bevorzugter Konzentrationsbereich liegt bei Werten von 0,2 bis 1,5 Gew.-%.

Die verwendeten Kühlmittel können die üblichen, einem Fachmann bekannten Begleit- und Hilfsstoffe für Kühlflüssigkeiten für Verbrennungsmotoren enthalten. Dies sind beispielsweise Monoethylenglykol, Monopropylenglykol, Glycerin und/oder Mischungen daraus, aliphatische und/oder aromatische Mono- und Dicarbonsäuren und deren Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze, Triazolderivate, Imidazolderivate, Thiazolderivate, Silikate, Nitrite, Nitrate, Phosphate, Amine, Alkalimetallhydroxide, Pyrrolidonderivate, Polyacrylate, Erdalkalimetallsalze von organischen oder anorganischen Säuren wie

beispielsweise Magnesiumacetat oder -nitrat, Molybdate, Wolframate, Phosphonate und Borate.

Die erfindungsgemäßen Kühlmittel bzw. Motoreinlaufflüssigkeiten mit
5 Dampfraumkorrosionsinhibitorwirkung können am einfachsten aus den gängigen,
kommerziell erhältlichen Kühlerschutzkonzentraten durch entsprechendes Zufügen des
Phthalsäuremonoamid-Ammoniumsalzes der allgemeinen Formel (I) und anschließendes
Verdünnen mit Wasser in Mengen von 1/5 bis 1/20, vorzugsweise 1/8 bis 1/15,
insbesondere 1/10 Konzentrat/Wasser, hergestellt werden. Auch diese
10 Kühlerschutzkonzentrate, die Ammoniumsalze von Phthalsäuremonoamiden der
allgemeinen Formel (I) enthalten, werden von dieser Anmeldung umfasst. Diese
Konzentrate enthalten die erfindungsgemäß eingesetzten Phthalsäuremonoamid-
Ammoniumsalze in der gegenüber den einsatzfertigen Kühlmitteln entsprechend erhöhten
Menge, vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 2 bis 15 Gew.-%.

15

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Motoreinlaufflüssigkeiten durch direktes
Vermischen der Einzelkomponenten ist ebenfalls möglich.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Kühlmittel - durch Vermischen der
20 Einzelkomponenten oder Verdünnen von Konzentraten und Hinzufügen der
Phthalsäuremonoamide - erfolgt vorteilhafterweise bei einer Temperatur von 20 bis 50 °C.

Die erfindungsgemäßen Kühlmittel enthalten Wasser in einem Anteil von 80 bis 98
Gewichtsprozent, vorzugsweise 90 bis 97 Gewichtsprozent.

25

Durch einfachen Zusatz der erfindungsgemäßen Salze lassen sich Kühlmittel mit einer
ausgeprägten Dampfraumkorrosionsinhibitorwirkung erhalten. Solche Kühlmittel lassen
sich vorteilhafterweise insbesondere während der Einlaufphase von Verbrennungsmotoren
einsetzen, nachdem das Kühlmittel aus dem Kühlkreislauf des Motors entfernt und die
30 Motoren zwischengelagert werden.

Die Erfindung wird nun in den nachfolgenden Beispielen erläutert. Dabei wurden die
verwendeten erfindungsgemäßen Kühlflüssigkeiten durch Vermischen der

Einzelkomponenten hergestellt, wobei die in dem entsprechenden Beispiel angegebene Menge der jeweiligen Substanz verwendet wurde.

5

BEISPIEL

Komponenten zur Herstellung der erfindungsgemäßen wässrigen Kühlmittel A und B

10

	Kühlmittel A	Kühlmittel B
Komponenten:	Gew.-%	Gew.-%
Wasser	94,0	95,5
KOH, 50%-ig	1,4	0,9
Monopropylenglykol	0,4	0,4
Isononansäure	1,3	1,3
Dodekan-1, 12-dicarbonsäure	0,5	---
Natriumbenzoat	0,5	0,5
Triethanolamin	1,2	0,9
Phthalsäure-mono-N-methyl-N-2-ethylhexylamid, Triethanolammoniumsalz	0,7	0,5

Die erfindungsgemäßen wässrigen Kühlmittelformulierungen A und B wurden im Vergleich zu einem Kühlmittel, das der Zusammensetzung der Kühlmittelformulierung A ohne das Triethanolammoniumsalz von Phthalsäure-mono-N-methyl-N-2-ethylhexyl-amid entspricht, im nachfolgend beschriebenen Kondenswasser-Klimakammerkorrosionstest gemäß DIN 50 017 getestet:

15

Kondenswasser-Klimakammerkorrosionstest gemäß DIN 50 017:

20

Als Korrosionsprüfgerät wurde eine Kondenswasser-Klimakammer (Schwitzkammer) der Firma Liebisch GmbH / Bielefeld, Modell KB 300 / Typ-Nummer 43046101 verwendet.

Versuchsdurchführung:

Die Schwitzkammer wird vor jedem neuen Versuch komplett gereinigt, das heißt, altes
5 Wasser wird vollständig entfernt, Wände und Decke werden mit einem sauberen Tuch
abgewischt und die Kammer wird komplett getrocknet. Anschließend wird die
Schwitzkammer mit 4 l destilliertem Wasser neu befüllt.

Pro Versuch werden zwei Kesselbleche aus CK 15-Stahl (100 mm x 50 mm x 3 mm)
10 gemäß DIN 51357 - DIN 17200 verwendet. Sie werden mit einem mit Aceton befeuchteten
Tuch gründlich gereinigt, mit einer Schleifmaschine an Seiten und allen Kanten
abgeschliffen und erneut mit einem mit Aceton befeuchteten Tuch gründlich gereinigt.

Die Kesselbleche werden in einem 400 ml Becherglas mit dem zu prüfenden Kühlmittel
15 vollständig übergossen und mit einem Uhrglas abgedeckt; anschließend wird das
Becherglas bis zum Sieden der Flüssigkeit erhitzt und danach eine Stunde bei
Raumtemperatur abkühlen gelassen. Dann werden die Bleche aus der Prüfliquidität
genommen. Nach dem Trocknen werden sie in die Schwitzkammer gehängt und der
Versuch gestartet. Die Prüfdauer beträgt 5 Zyklen (1 Zyklus = 8 h bei 40°C + 16 h bei
20 Raumtemperatur); danach werden die Prüfbleche zum Trocknen entnommen und nach
folgender Bewertungsskala visuell bewertet:

Bewertungsskala:

25

Note	Beurteilung
1	ohne Korrosion
2	leichte Korrosion (< 2% der Gesamtfläche korrodiert)
3	Korrosion (> 2% der Gesamtfläche korrodiert)

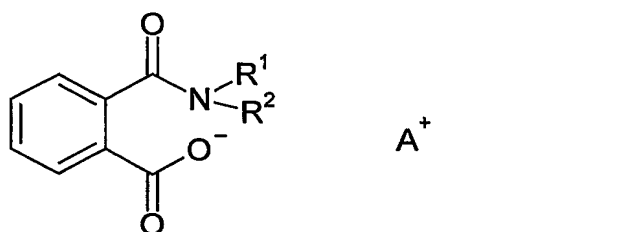
Bewertung der durchgeführten Schwitzkammerversuche:

Geprüfte Formulierung	Note
Kühlmittel A	1
Kühlmittel A ohne Phthalsäure-mono-N-methyl-N-2-ethylhexylamid, Triethanolammoniumsalz	2
Kühlmittel B	1

Die Ergebnisse zeigen, dass mit erfindungsgemäßen Beispielen im Vergleich zur Kühlmittel A-Basisformulierung ohne das Triethanolammoniumsalz von Phthalsäure-mono-N-methyl-N-2-ethylhexylamid ein deutlich verbesserter Korrosionsschutz erreicht werden kann.

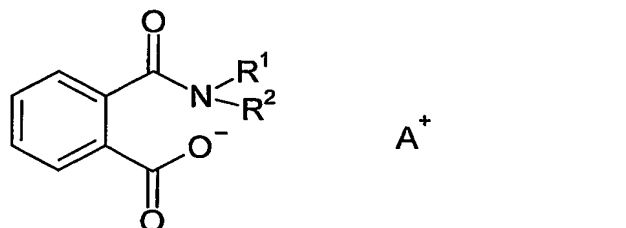
Patentansprüche

1. Verwendung von Ammoniumsalzen von Phthalsäuremonoamiden der nachstehenden Formel (I),



- in der R¹ und R² gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten, cyclischen oder acyclischen C₁-C₂₀-Alkylrest und A⁺ ein Ammoniumkation bedeuten, als Dampfraumkorrosionsinhibitor in wässrigen Kühlmitteln von Verbrennungsmotoren, insbesondere bei der Einlaufphase, nach der das Kühlmittel aus dem Kühlkreislauf des Motors abgelassen wird.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Ammoniumsalz des Phthalsäuremonoamids der Formel (I) in einer Menge von ≤ 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 1,5 Gew.-%, in dem Kühlmittel vorliegt.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Ammoniumsalze von Phthalsäuremonoamiden der Formel (I) eingesetzt werden, in der R¹ und R² gleich oder verschieden sind und Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Hexyl und 2-Ethylhexyl bedeuten.
4. Verwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass ein Ammoniumsalz von Monoamiden der Formel (I) verwendet wird, in dem R¹ und R² voneinander verschieden sind und für Methyl und 2-Ethylhexyl stehen.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Ammoniumion A^+ ein Kation des Typs $[NHR^3R^4R^5]^+$ ist, in dem R^3 , R^4 und R^5 gleich oder voneinander verschieden sein können und Wasserstoff oder ein linearer oder verzweigter, cyclischer oder acyclischer Alkylrest mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 6 sein können, wobei die Alkylreste unsubstituiert sein oder einen oder mehrere OH-Substituenten aufweisen können, vorzugsweise das Ammoniumion ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus NH_4^+ , Mono-, Di- und Trialkylammoniumkationen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen pro Alkylrest und Mono-, Di- und Trialkanolammoniumkationen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen pro Alkylrest, mehr bevorzugt aus der Gruppe bestehend aus NH_4^+ und Ethanolammoniumkationen, insbesondere das Ammoniumion oder das Triethanolammoniumkation ist.
6. Wässriges Kühlmittel mit die Dampfdruckkorrosion inhibierenden Eigenschaften, enthaltend mindestens ein Ammoniumsalz von Phthalsäuremonoamiden der Formel (I),

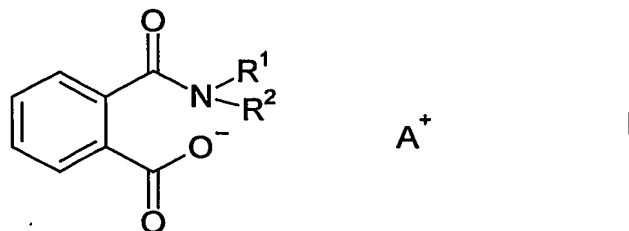


20

in der R^1 und R^2 gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten, cyclischen oder acyclischen C_1 - C_{20} -Alkylrest bedeuten.

- 25 7. Kühlmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Ammoniumsalz des Phthalsäuremonoamids der Formel (I) in einer Menge von ≤ 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 1,5 Gew.-%, in dem Kühlmittel vorliegt.

8. Kühlmittel nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass Ammoniumsalze von Phthalsäuremonoamiden der Formel (I) eingesetzt werden, in der R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Hexyl und 2-Ethylhexyl bedeuten, vorzugsweise für Methyl und 2-Ethylhexyl stehen.
9. Kühlmittel nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Ammoniumion A^+ ein Kation des Typs $[NHR^3R^4R^5]^+$ ist, in dem R^3 , R^4 und R^5 gleich oder voneinander verschieden sein können und Wasserstoff oder ein linearer oder verzweigter, cyclischer oder acylischer Alkylrest mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 6 sein können, wobei die Alkylreste unsubstituiert sein oder einen oder mehrere OH-Substituenten aufweisen können, vorzugsweise das Ammoniumion ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus NH_4^+ , Mono-, Di- und Trialkylammoniumkationen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen pro Alkylrest und Mono-, Di- und Trialkanolammoniumkationen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen pro Alkylrest, mehr bevorzugt aus der Gruppe bestehend aus NH_4^+ und Ethanolammoniumkationen, insbesondere das Ammoniumion oder das Triethanolammoniumkation ist.
10. Wässriges Kühlmittel nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die verwendeten Begleit- und Hilfsstoffe aus der Gruppe ausgewählt sind, die besteht aus Monoethylenglykol, Monopropylenglykol, Glycerin und/oder Mischungen daraus, aliphatischen und/oder aromatischen Mono- und Dicarbonsäuren und deren Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalzen, Triazolderivaten, Imidazolderivaten, Thiazolderivaten, Silikaten, Nitriten, Nitraten, Phosphaten, Aminen, Alkalimetallhydroxiden, Pyrrolidonderivaten, Polyacrylaten, Erdalkalimetallsalzen von organischen oder anorganischen Säuren, vorzugsweise Magnesiumacetat oder -nitrat, Molybdaten, Wolframaten, Phosphonaten und Boraten.
11. Kühlerschutzmittelkonzentrat enthaltend mindestens ein Ammoniumsalz von Phthalsäuremonoamiden der allgemeinen Formel (I),



in der R^1 und R^2 gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff oder einen
linearen oder verzweigten, cyclischen oder acyclischen C_1 - C_{20} -Alkylrest und A^+ ein
Ammoniumkation bedeuten.

12. Kühlerschutzmittelkonzentrat nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das
Ammoniumsalz des Phthalsäuremonoamids in einer Menge von 1 bis 5 Gew.-%,
vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-%, vorhanden ist.

13. Kühlerschutzmittelkonzentrat gemäß Anspruch 11 oder 12, dadurch
gekennzeichnet, dass es sich bei dem Ammoniumsalz von Phthalsäuremonoamid
der allgemeinen Formel (I) um das Triethanolammoniumsalz von Phthalsäure-
mono-N-methyl-N-2-ethylhexylamid handelt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/00422

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09K5/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 32 22 996 A (BASF AG) 3 March 1983 (1983-03-03) page 2, line 4 - line 14 Vergleich 1-5	6-9, 11-13
A	DE 198 46 434 A (HENKEL KGAA) 13 April 2000 (2000-04-13) cited in the application the whole document	1, 6, 10, 11
A	DE 199 62 757 A (BASF AG) 28 June 2001 (2001-06-28) cited in the application the whole document	1, 6, 10
A	WO 91 01970 A (HOLMES MICHAEL JOHN ; STEPAN CO (US)) 21 February 1991 (1991-02-21) the whole document	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 May 2003

Date of mailing of the international search report

21/05/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Puetz, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/00422

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3222996 A	03-03-1983	DE 3222996 A1 US 4473491 A	03-03-1983 25-09-1984
DE 19846434 A	13-04-2000	DE 19846434 A1 DE 59904398 D1 WO 0022190 A1 EP 1129236 A1 HU 0104572 A2	13-04-2000 03-04-2003 20-04-2000 05-09-2001 28-03-2002
DE 19962757 A	28-06-2001	DE 19962757 A1 EP 1111092 A1	28-06-2001 27-06-2001
WO 9101970 A	21-02-1991	US 5015415 A AU 6038290 A CA 2019584 A1 DE 69025404 D1 DE 69025404 T2 WO 9101970 A2 EP 0486510 A1 EP 0705591 A2 EP 0688601 A1 ES 2085353 T3 HK 1006839 A1 JP 4506538 T NO 920509 A SG 47901 A1 WO 9200283 A2 AT 152444 T CA 2019704 A1 CA 2085119 A1 DE 69125957 D1 DE 69125957 T2 DK 638072 T3 EP 0638072 A1 ES 2103801 T3 JP 6501238 T	14-05-1991 11-03-1991 08-02-1991 28-03-1996 04-07-1996 21-02-1991 27-05-1992 10-04-1996 27-12-1995 01-06-1996 19-03-1999 12-11-1992 06-04-1992 17-04-1998 09-01-1992 15-05-1997 27-12-1991 28-12-1991 05-06-1997 02-01-1998 02-06-1997 15-02-1995 01-10-1997 10-02-1994

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGESTANDES
IPK 7 C09K5/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 32 22 996 A (BASF AG) 3. März 1983 (1983-03-03) Seite 2, Zeile 4 - Zeile 14 Vergleich 1-5	6-9, 11-13
A	DE 198 46 434 A (HENKEL KGAA) 13. April 2000 (2000-04-13) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1, 6, 10, 11
A	DE 199 62 757 A (BASF AG) 28. Juni 2001 (2001-06-28) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1, 6, 10
A	WO 91 01970 A (HOLMES MICHAEL JOHN ; STEPAN CO (US)) 21. Februar 1991 (1991-02-21) das ganze Dokument	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Mai 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21/05/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Puetz, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/00422

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 3222996	A	03-03-1983	DE	3222996 A1	03-03-1983
			US	4473491 A	25-09-1984
DE 19846434	A	13-04-2000	DE	19846434 A1	13-04-2000
			DE	59904398 D1	03-04-2003
			WO	0022190 A1	20-04-2000
			EP	1129236 A1	05-09-2001
			HU	0104572 A2	28-03-2002
DE 19962757	A	28-06-2001	DE	19962757 A1	28-06-2001
			EP	1111092 A1	27-06-2001
WO 9101970	A	21-02-1991	US	5015415 A	14-05-1991
			AU	6038290 A	11-03-1991
			CA	2019584 A1	08-02-1991
			DE	69025404 D1	28-03-1996
			DE	69025404 T2	04-07-1996
			WO	9101970 A2	21-02-1991
			EP	0486510 A1	27-05-1992
			EP	0705591 A2	10-04-1996
			EP	0688601 A1	27-12-1995
			ES	2085353 T3	01-06-1996
			HK	1006839 A1	19-03-1999
			JP	4506538 T	12-11-1992
			NO	920509 A	06-04-1992
			SG	47901 A1	17-04-1998
			WO	9200283 A2	09-01-1992
			AT	152444 T	15-05-1997
			CA	2019704 A1	27-12-1991
			CA	2085119 A1	28-12-1991
			DE	69125957 D1	05-06-1997
			DE	69125957 T2	02-01-1998
			DK	638072 T3	02-06-1997
			EP	0638072 A1	15-02-1995
			ES	2103801 T3	01-10-1997
			JP	6501238 T	10-02-1994